

# Les méthodes de calculs pour le tracé des courbes de titration acido-basique

Pour étudier la variation du pH en fonction du volume de base forte versé,  $v_b$ , on utilise :

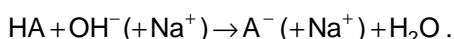
$$x = \frac{n_b \text{ versé}}{n_a \text{ initial}} = \frac{c_b v_b}{c_a v_a} = \frac{c_b v_b}{c_b v_{b, \text{éq}}} = \frac{v_b}{v_{b, \text{éq}}}$$

Pour les figures des documents concernant les dosages acido-basiques ainsi que pour les applets Java qui tracent les courbes, les calculs sont réalisés sans aucune approximation ; la méthode consiste alors, non pas, comme vous le faites classiquement, à déterminer le pH en fonction de  $v_b$  ou  $x$  mais à déterminer  $x$  en fonction du pH.

La méthode est présentée ci-dessous pour le dosage d'un monoacide faible HA par une base forte (la soude NaOH par exemple).

- **Acide faible HA**, constante d'acidité  $K_a$ ,  
titré, concentration (à déterminer)  $c_a$ , volume  $v_a$  :  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$
- **Base forte NaOH**,  
titrant, concentration  $c_b$ , volume  $v_b$  (à verser à la burette)  $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

L'équation bilan de la réaction de dosage s'écrit :



- L'électroneutralité s'écrit :  $[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$
- La conservation de la matière nous donne  $[Na^+] = \frac{c_b v_b}{v_a + v_b}$  et  $[A^-] + [HA] = \frac{c_a v_a}{v_a + v_b}$
- La constante d'acidité s'écrit :  $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$

On obtient alors :  $[A^-] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right) = \frac{c_a v_a}{v_a + v_b}$

Le produit ionique de l'eau nous donne :  $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

On obtient alors :  $\frac{c_b v_b}{v_a + v_b} + [H_3O^+] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} + \frac{c_a v_a}{v_a + v_b} \frac{1}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}}$

Il ne reste alors qu'à faire apparaître  $x$  dans cette relation :

$$\frac{v_b}{v_a + v_b} = \frac{\frac{x c_a v_a}{c_b}}{v_a + \frac{x c_a v_a}{c_b}} = \frac{x c_a}{c_b + x c_a} \quad \text{donc :} \quad \frac{c_b x c_a}{c_b + x c_a} + [H_3O^+] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} + \frac{c_a c_b}{c_b + x c_a} \frac{1}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}}$$

$$c_b x c_a + (c_b + x c_a)[H_3O^+] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} (c_b + x c_a) + \frac{c_a c_b}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}}$$

$$x(c_b c_a + [H_3O^+] c_a - \frac{K_e c_a}{[H_3O^+]}) = \frac{K_e c_b}{[H_3O^+]} + \frac{c_a c_b}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}} - [H_3O^+] c_b$$

On obtient alors :

$$x = \frac{c_b}{c_a} \left( \frac{\frac{K_e}{[H_3O^+]} + \frac{c_a}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}} - [H_3O^+]}{c_b - [H_3O^+] - \frac{K_e}{[H_3O^+]}} \right)$$

En multipliant numérateur et dénominateur par  $[H_3O^+]$  et  $(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a})$ , cette expression nous donne :

$$x = \frac{c_b}{c_a} \frac{K_a K_e + [H_3O^+](K_e + c_a K_a) - [H_3O^+]^2 K_a - [H_3O^+]^3}{-K_e K_a + [H_3O^+](c_b K_a - K_e) + [H_3O^+]^2 (c_b + K_a) + [H_3O^+]^3}$$

Elle permet de calculer  $x$  pour n'importe quelle valeur de **pH**. Elle n'est pas trop lourde et peut vous permettre de tracer vous-même vos courbes de dosage en utilisant des logiciels telles que EXCEL, SIGMAPLOT ou MATHCAD (pour des valeurs de pH trop faibles, cette expression conduit à des valeurs de  $x$  négatives, qu'il faut bien entendu écarter). Le résultat comme vous avez pu le voir est obtenu sans approximation autre que d'identifier concentration et activité.

Les concentrations des formes acide HA et basique  $A^-$  sont données d'après la conservation de cette espèce et la constante d'acidité par les relations :

$$[A^-] = \frac{c_a v_a}{v_a + v_b} \frac{1}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}} \quad \text{et} \quad [HA] = \frac{c_a v_a}{v_a + v_b} \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}}$$

Or,

$$\frac{v_a}{v_a + v_b} = \frac{\frac{c_b v_b}{x c_a}}{\frac{c_b v_b}{x c_a} + v_b} = \frac{c_b}{c_b + x c_a},$$

donc,

$$[A^-] = \frac{c_a c_b}{c_b + x c_a} \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} \quad \text{et} \quad [HA] = \frac{c_a c_b}{c_b + x c_a} \frac{[H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]}$$

Les proportions de ces deux formes sont données par les relations suivantes :

$$\frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} \quad \text{et} \quad \frac{[HA]}{[A^-] + [HA]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]}$$

La même méthode peut également être appliquée aux polyacides ; les calculs sont évidemment un peu plus longs.